

潤滑油用高性能清浄添加剤に関する研究

著者	堀 敬
号	1304
発行年	1992
URL	http://hdl.handle.net/10097/10111

氏 名	堀 敬
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 4 年 7 月 8 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 34 年 3 月 東北大学理学部化学科卒業
学 位 論 文 題 目	潤滑油用高性能清浄添加剤に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 宮野壮太郎 東北大学教授 松田 實 東北大学教授 小林 四郎 東北大学教授 山田 宗慶

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 言

本研究の過塩基性硫化カルシウムフェネートおよび硫化カルシウムサリシレートの潤滑油添加剤の分野における位置付け，ならびにその作用機構と開発の意義についてふれ，さらにそれらの工業化と石油学会賞ならびに日本化学会の化学技術賞の受賞に至る経緯を示した。

続いて，本研究に至る硫化カルシウムフェネートの“過塩基化”法の探索とエチレングリコール・高級アルコール法の開発の経緯，ならびにそれらの研究の中から，従来技術からは類推の困難な世界でもっとも簡潔な“無溶媒法”（エチレングリコール・アルキルフェノール法）のヒントを得て工業化した経緯と，従来の Kolbe-Schmitt 反応とは異なったカルボキシル化反応のヒントを得て世界最短の硫化カルシウムサリシレートの製造プロセスを開発し工業化した経緯を示した。

最後に，これらの研究開発過程における本研究の各章の意義と目的とを示した。

第 2 章 過塩基性硫化カルシウムフェネートの組成

CaO, p-オクチルフェノール (POP), S, エチレングリコール (EG), CO₂, ラウリルアルコール (LA) および希釈油を出発原料として，筆者らが新規に開発した理論量の1.5倍から10.0倍もの Ca を含有する過塩基性硫化カルシウムフェネート群の組成について系統的に検討し，以下の知見を得た。

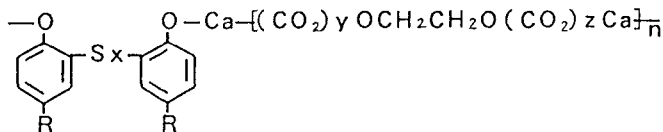
活性成分はいずれも，実質的に，Ca, POP, S, EG, および CO₂ の各成分より構成され，しかもポリマーであることが判明した。これは従来の仮説構造からは全く予想できないものであった。

また，BEQ あるいは PEQ が増加すると，すなわち原料配合時あるいは製品中の POP 当たりの Ca の当量数が増加すると，活性成分中の POP 当たりの EG, CO₂ の各成分量が直線的に増加する

ことが認められた。Ca, EG, および CO₂ が過塩基性骨格を形成していることを示している。

BEQ と PEQ とは近似的に一致している。これは品質設計および品質管理の面から望ましい点である。

推定構造としては、構造式(1)のような繰り返し単位を有する構造が考えられるが BEQ の増加とともにその組成は実験値からずれるようになる。EG の他にも Ca と結合する架橋基、例えば-O-のような存在などを示唆している。



1

また、6.0BEQ 製品の前後においてそのミセル構造が変化する兆候が認められる。

これらの知見は、新規に開拓された莫大な過塩基性硫化フェネート組成物群の、開発研究段階における全貌把握と絞り込みを可能とした他に、今後の検討上配慮すべき諸点を提供した。

さらに、POP 当たり過剰の CaO を配合しても POP の反応率が75～80%になる例もある事にヒントを得て、過塩基性硫化カルシウムフェネートの新規製造法であるエチレングリコール・アルキルフェノール法（無溶媒法）の可能性についても見通しを得た。また、この方法による製品の硫酸分解生成物は僅かではあるが全酸価を示した。

第3章 過塩基性硫化カルシウムフェネートの赤外吸収スペクトル

CaO, POP, S, EG, CO₂, LA および希釈油を出発原料として調製した理論量の1.5倍から8.0倍の Ca を含有する過塩基性硫化カルシウムフェネートの中間体ならびに製品の IR スペクトルに関する系統的な検討の結果、以下の結論が得られた。従来このような系統的な検討は行われていない。

1.5BEQ から8.0BEQ の製品はIRスペクトルの吸収の数ならびにその波数が共に一致することから共通の構造単位を有していることが認められる。製品の BEQ が増加するにつれて相対強度の増加する7ケの吸収（Bグループ吸収）および減少する3ケの吸収（Aグループ吸収）は、それぞれ EG と CO₂ の両成分および POP と S の両成分とに帰属させることができる。これらの結果から製品中の過塩基性部分の骨格は、-OCH₂CH₂OCO₂Ca- から構成され、かつその -OCH₂CH₂O- 基は -C-C- 結合に関してトランスの立体配座をとることが認められた。この -OCH₂CH₂O- 基は CO₂ 処理工程以前においては、-C-C- 結合に関してゴーシュ形を採っており、これが CO₂ との反応後高温（約150℃）になって始めてトランス形に変化している。活性成分の油溶性が CO₂ 処理工程を境に劇的に変わる最大の理由と考えられる。

この構造変化および物性変化と連動したIRスペクトルの変化は、製造運転管理や品質管理の面から極めて重要なものである。

第4章 過塩基性硫化カルシウムフェネート油溶液の組成・物性間の解析的表現

CaO, POP, S, EG, CO₂, LA および希釈油を出発原料として調製される理論量の1.5倍から

10.0倍のCaを含有する過塩基性硫化カルシウムフェネート群およびその油希釈物の組成・物性間の諸関係の解析的表現の誘導を試みた。理論と実験値とに基づいて、任意のBEQの過塩基性硫化カルシウムフェネートおよびその希釈油溶液の希釈油量、全塩基価、比重、動粘度、ミセルの比重など相互間の解析的表現を誘導することが出来た。5.0BEQ製品を境に粘度およびミセルの比重に大きな変化が認められる。この系列の活性成分の全塩基価の極限值は約650である。誘導した主な関係式の内容は次の通り。

- (1) 希釈油量と全塩基価との関係
- (2) 全塩基価と比重との関係
- (3) 全塩基価と動粘度との関係
- (4) 希釈油の比重と活性成分ミセルの比重との関係

このような試みは筆者らが初めて行ったものである。本結果は莫大なエチレングリコール・高級アルコール法フェネート組成物群を系統的に攻略する重要な鍵を提供したものであり、続く工業化研究に重要な貢献をした。

第5章 過塩基性硫化カルシウムフェネート配合油の基油組成とその拡張挙動

内燃機関の潤滑との関連で添加油の拡張性の重要性が指摘されている。ここでは、過塩基性硫化カルシウムフェネート、およびパラフィン系とナフテン系の10種の基油基材を用いて、基油組成の異なる17種の全塩基価77、粘度17.7cSt (@98.9℃)の試料油を調整し、その高温パイレックス板上での拡張挙動を観察した。

その結果、試料の拡張面積の序列は基油の組成と観測温度に依存して著しく変動することが認められた。

150～200℃の領域では、拡張膜端における軽質留分の蒸発によって形成される表面張力勾配が支配していると推測され、基油が軽質パラフィン系基材と重質ナフテン系基材から構成される組成の場合に最も良く拡張し、逆に軽質ナフテン系基材と重質のパラフィン系基材から構成される組成の場合に最も拡張しにくいことが分かった。

250℃の領域では、付着ぬれから拡張ぬれへの変化が支配的であり、接触角がゼロになる温度の低い、少なくとも中質あるいは重質のナフテン系基材を一種以上含有する試料が拡張しやすいことが認められる。

300℃の領域では、試料の熱ゲル化挙動が支配しており、熱ゲル化の最もしにくい、パラフィン系基材の使用割合の多い基油を使用した、耐熱性の高い試料が良く拡張することが認められた。

これらの知見は、過塩基性硫化カルシウムフェネートの組成や配合油のみならず一般の潤滑油を含めた処方検討に、基本的指針を提供するものである。

第6章 硫化カルシウムサリシレートの開発検討

筆者らの開発したフェネートの製造法であるエチレングリコール・アルキルフェノール法では極少量のカルボン酸が副生することにヒントを得て、サリシレートの新規製造法を開発することを意

図し、過剰の NP の存在下 CaO, EG および S を反応させた後生成水と EG を回収し、次に CO₂ を反応させる－硫化後に CO₂ 処理をするルート（ケース 1）および過剰の NP の存在下 CaO と EG を反応させ、生成水と EG とを回収し、CO₂ を反応させ、次に硫化する－CO₂ 処理後に硫化するルート（ケース 2）の検討を行った。

ケース 1 ではカルシウムサリシレートと硫化カルシウムフェネートの混合組成物が得られた。

ケース 2 ではカルシウムサリシレートと硫化カルシウムフェネートにフェノールスルフィドのモノカルボン酸誘導体のカルシウム塩を加えた、いわゆる硫化カルシウムサリシレートとも呼ぶうる混合組成物が得られた。

金属フェネートの金属がアルカリ土類金属の場合でもカルボキシレーション反応の生起することが新たに確認された。

また、カルボキシル化は硫化物の場合には生起しない事も判明した。したがって、硫化サリシレートを得るにはカルボキシル化の後に硫化するケース 2 のルートが向いている。

CO₂ 処理工程における安息香酸単位の生成量の極限值は Ca のモル数に等しく、またカルボキシル化の速度は 160～220℃の範囲では高温になる程速い。240℃になると脱カルボキシル化反応が激しくなり安息香酸単位の収率は低下する。また EG 成分の存在は、その 2 倍モルの Ca をサリチル酸形成反応から除外する。

フェノールスルフィドのモノカルボン酸誘導体は、S の配合量およびサリチル酸濃度に比例して増加する。ただし、S の配合量が多くなると脱カルボキシル化が激しくなる傾向を示す。

硫化カルシウムサリシレートの諸特性はカルシウムサリシレート、硫化カルシウムフェネートおよびそれらの混合物のそれとは著しく異なった特異なものである。極めて優れた耐熱性、酸化防止性、分散性および極圧性を示す。

結論として、アルカリ金属フェノキシドを出発物とした Kolbe-Schmitt 反応を経由する従来の製造法に比して、カルシウムフェネート（カルシウムフェノキシド）から出発する、著しく工程の短いカルシウムサリシレートおよび硫化カルシウムサリシレートの画期的な新規製造法に見通しを得た。ちなみに、硫化カルシウムサリシレートの製造プロセスは従来法（全て特許）であれば 10～11 工程であるのに対して、本法では僅か 6 工程である。本法では原料の種類も半減することに成功した。工業化に際して極めて有利な諸条件を備えている。

第 7 章 総 括

本研究によって得られた知見を総括した。

以上、本論文では潤滑油用高性能清浄添加剤として有用な過塩基性硫化カルシウムフェネートおよび次世代型とも言える硫化カルシウムサリシレート、およびそれらの極めて簡潔な製造プロセスの工業化を達成するのに当たって、重要な役割を果たした基礎・応用研究の成果の一部をまとめたものである。

審 査 結 果 の 要 旨

内燃機関の潤滑油の性能向上、とくに長寿命化には、燃焼生成物、とりわけ酸性物質を中和無害化する塩基性清浄添加剤が不可欠である。また、近年、出力および負荷増により内燃機関が高温化するに伴い、耐熱性も重要な要素となってきた。本論文は、高性能塩基性清浄添加剤を開拓するため、カルシウム塩を安定な油溶性組成物とする方法について詳細に検討し、過塩基性硫化カルシウムフェネートおよびサリシレート組成物を開発した経緯を取りまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では、酸化カルシウム、p-アルキルフェノール（AP）、硫黄、エチレングリコール、二酸化炭素を原料とし、APに対して量論量の10倍もの大過剰のカルシウムを含有する油溶性のカルシウムフェネート組成物とその製法を開発したことを述べている。まず、二酸化炭素存在下に高温処理すると、カルシウム塩含有ゲルが油溶性に変わること、および該ゲルが高級アルコール溶媒に解膠されることを見出し、高級アルコール溶媒法を開発した。さらに、本プロセスを基本に、過量のAPが反応剤かつ溶媒としても作用することを見出し、非常に簡潔な無溶媒法を完成した。また、反応物の量論関係を詳細に検討し、フェネート組成物の妥当な構造を示した。

第3章では、上記フェネートの生成過程を赤外線吸収スペクトルで詳細に検討した。とくに、高温で二酸化炭素処理により、ゲルからゾルに劇的に性状が変わるのは、エチレンジオキシ残基がゴーシュ形からトランス形に変化するためであることを明らかにした。

第4章では、種々の割合で配合した原料から製造されるフェネート群およびその油希釈物溶液の組成・物性間の諸関係を表現する多くの半経験的理論式を誘導した。すなわち、酸化カルシウムとAPとの配合割合、希釈油量、全塩基価、比重、動粘度、活性成分ミセルの比重、などの関係式である。本結果は、莫大なフェネート組成物群を系統的に解明する上で有用な知見となった。

第5章では、本カルシウムフェネート配合油の基油組成とその拡張挙動について検討した。すなわち、試料の拡張面積は温度の上昇とともに基油の表面張力、付着濡れから拡張濡れ、次いで熱ゲル化挙動により順次、支配されるようになること、およびそれらが基油組成と密接な関係にあることを明らかにした。これらの知見は広く一般の潤滑油の処方検討に対しても基本的指針を提供するものである。

第6章では、アルカリ土類金属フェネートと二酸化炭素との反応によりサリシレートが生成することを見出した。これは、従来の有機化学の定説を覆す重要な知見である。さらに、本反応を応用しカルシウムフェネートを炭酸化後、硫化することにより、硫化カルシウムサリシレートを製造する新規な方法を開発した。本サリシレート組成物は相当するフェネートよりも一層耐熱性に優れた高性能塩基性清浄添加剤である。

第7章は結論である。

以上要するに、本論文は潤滑油の塩基性清浄添加剤の製造において独自の技術を開発したもので、それに基づき高品質で高性能の製品と経済性の高い製造プロセスが完成した。本添加剤は現在、自

動車を始めとして多くの陸上および船用エンジン油に広く使用されており，本技術は工業化学やその関連する工業の発展に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は博士（工学）の学位論文として，合格と認める。